

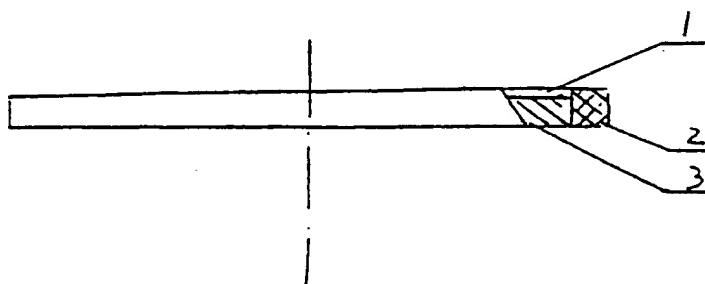


按照专利合作条约(PCT)所公布的国际申请

(51) 国际专利分类号 ⁷ : C25B 13/08, 13/02, 1/46	A1	(11) 国际公布号: WO00/46425
		(43) 国际公布日: 2000年8月10日 (10.08.2000)
(21) 国际申请号: PCT/CN00/00011		(81) 指定国: CA, GB, RU, US
(22) 国际申请日: 2000年1月21日 (21.01.2000)		本国际公布: 包括国际检索报告。
(30) 优先权: 99202911.2 1999年2月2日 (02.02.1999) CN		
(71)(72) 发明人/申请人: 王国诚(WANG, Guocheng) [CN/CN]; 中国黑龙江省哈尔滨市南岗区七政街木兰小区3721号, Heilongjiang 150080 (CN).		
(74) 代理人: 永新专利商标代理有限公司北京办事处(NTD PATENT & TRADEMARK AGENCY LTD., BEIJING OFFICE); 中国北京市金融大街27号投资广场A座10层, Beijing 100032 (CN).		

(54) Title: LIQUID-PERMEABLE MULTILAYER MEMBRANE FOR ELECTROLYTIC CELL

(54) 发明名称: 电解槽多层可渗透膜隔膜



(57) Abstract

The present invention relates to a multilayer, liquid-permeable membrane for use in electrolytic cell, especially chloro-alkali electrolytic cell. The membrane is an asymmetric membrane, which comprises at least two layers: a flow controllable membrane layer included microporous fluoropolymer, especially PTFE, and a diffusion limited membrane layer included porous film or cloth which is made of anticorrosion materials, preferably polypropylene. The flow controllable layer is disposed near anode, and the diffusion limited layer is disposed near cathode. The pore diameter and the thickness of the diffusion limited layer is 5 times or more, and 1 time or more, than that of the flow controllable layer, respectively. The pore diameter of said flow controllable membrane layer ranges from 0.1 ~ 2 μm , and the thickness is 0.03 ~ 0.2 mm. Said diffusion limited membrane layer ranges from 5 ~ 50 μm in pore diameter, and 0.3 ~ 2 mm in thickness. The above two layers can also be made of similar thinner multilayer membranes, respectively.

(57) 摘要

本发明涉及一种用于电解槽的多层可渗透膜隔膜，特别适用于氯碱电解槽。该隔膜为不对称隔膜，它至少包括两层：由具有微孔的含氟聚合物（特别是聚四氟乙烯）构成的控制流量的可渗透膜层；和由具有较大孔的耐腐蚀材料（优选聚丙烯）制成的多孔膜或布构成的限制扩散的可渗透膜层。所述控制流量膜层设置于靠近阳极一侧，而所述限制扩散膜层设置于靠近阴极一侧。限制扩散膜层的平均孔径是该控制流量膜层的5倍以上，厚度大1倍以上。所述控制流量膜层的孔径为 $0.1 \sim 2\mu\text{m}$ ，厚度为 $0.03 \sim 0.2\text{mm}$ 。所述限制扩散膜层的孔径为 $5 \sim 50\mu\text{m}$ ，厚度为 $0.3 \sim 2\text{mm}$ 。上述两种可渗透膜层均可由类似的多层更薄膜层重叠组成。

以下内容仅供参考

在按照PCT所公布的国际申请小册子首页上所采用的PCT成员国国家代码如下：

AE 阿拉伯联合酋长国	DE 德国	KG 吉尔吉斯斯坦	PL 波兰
AG 安提瓜和巴布亚	DK 丹麦	KP 朝鲜民主主义人民共和国	PT 葡萄牙
AL 阿尔巴尼亚	DM 多米尼加	KR 韩国	RO 罗马尼亚
AM 亚美尼亚	DZ 阿尔及利亚	KZ 哈萨克斯坦	RU 俄罗斯联邦
AT 奥地利	EE 爱沙尼亚	LC 圣卢西亚	SD 苏丹
AU 澳大利亚	ES 西班牙	LI 列支敦士登	SE 瑞典
AZ 阿塞拜疆	FI 芬兰	LK 斯里兰卡	SG 新加坡
BA 波斯尼亚-黑塞哥维那	FR 法国	LR 利比里亚	SI 斯洛文尼亚
BB 巴巴多斯	GA 加蓬	LS 莱索托	SK 斯洛伐克
BE 比利时	GB 英国	LT 立陶宛	SL 塞拉利昂
BF 布基纳法索	GD 格林纳达	LU 卢森堡	SN 塞内加尔
BG 保加利亚	GE 格鲁吉亚	LV 拉托维亚	SZ 斯威士兰
BJ 贝宁	GH 加纳	MA 摩洛哥	TD 乍得
BR 巴西	GM 冈比亚	MC 摩纳哥	TG 多哥
BY 白俄罗斯	GN 几内亚	MD 摩尔多瓦共和国	TJ 塔吉克斯坦
BZ 伯利兹	GR 希腊	MG 马达加斯加	TM 土库曼斯坦
CA 加拿大	GW 几内亚比绍	MK 前南斯拉夫马其顿共和国	TR 土耳其
CF 中非共和国	HR 克罗地亚	ML 马里	TT 特立尼达和多巴哥
CG 刚果	HU 匈牙利	MN 蒙古	TZ 坦桑尼亚
CH 瑞士	ID 印度尼西亚	MR 毛里塔尼亚	UA 乌克兰
CI 科特迪瓦	IE 爱尔兰	MW 马拉维	UG 乌干达
CM 喀麦隆	IL 以色列	MX 墨西哥	US 美国
CN 中国	IN 印度	MZ 莫桑比克	UZ 乌兹别克斯坦
CR 哥斯达黎加	IS 冰岛	NE 尼日尔	VN 越南
CU 古巴	IT 意大利	NL 荷兰	YU 南斯拉夫
CY 塞浦路斯	JP 日本	NO 挪威	ZA 南非
CZ 捷克共和国	KE 肯尼亚	NZ 新西兰	ZW 津巴布韦

电解槽多层可渗透膜隔膜

发明领域

本发明涉及多层可渗透膜隔膜，特别涉及氯碱工业所用的隔膜电解槽中的多层可渗透膜隔膜。

背景技术

氯碱工业隔膜电解槽用来电解盐水制氯气和烧碱，电解槽的隔膜的作用是把阴极室和阳极室分开，电解质溶液在阳极和阴极分别进行不同的电化学反应，在阳极区生成氯气，在阴极区生成氢气及烧碱。隔膜使阳极产生的氯气不与阴极产生的氢气混合，以避免发生可能爆炸的化学反应，同时使电解质溶液在一定液面差形成的压差下由阳极室通过隔膜流入阴极室。通过隔膜的流体阻力而使电解液以要求的流量渗透隔膜。生产过程中要求隔膜能够在阳极侧为强酸性而在阴极侧为强碱性的强腐蚀环境中长期使用，还要求经过隔膜的电压降尽量低，并且使阴极室的 OH^- 离子经隔膜向阳极室的迁移扩散尽量少，以减少能耗，同时，要尽量防止在阴极形成的氢氧化物沉淀堵塞隔膜。

多年来使用最多的是石棉纤维隔膜，但因石棉强度低而使隔膜使用寿命短。近年又发现石棉含有致癌物质，所以近年来国内外都已研制新型的聚合物材料隔膜。

已开发了一些聚合物隔膜，是对石棉隔膜结构的摹仿。但由于聚合物纤维不像石棉纤维表面上具有大量的分枝和鳞片，因此不易形成微孔，并且聚合物本身没有亲水性，所以需要 对聚合物材料进行处理以形成具有亲水性的微孔。

通常的聚合物隔膜是采用含氟聚合物为基材，用无机填料颗粒或有机表面活性剂使其亲水化。US 4,170,537、US 4,170,538 和 US 4,170,539 描述了以石棉或聚合物为基材的隔膜，该隔膜含有无机锆

或镁化合物，用水解的全氟磺酸聚合物的胶体分散体浸渍隔膜，使隔膜具有一定的孔隙度和亲水性。

US 3,930,979、US 4,250,002、US 4,113,912、US 4,385,150 和 US 4,341,614 描述了多孔 PTFE 隔膜，是通过将 PTFE 粉末或纤维与填料混合，将该混合物制成片状，通过使填料溶解或分解而除去填料，由此在 PTFE 层上形成孔。

上述的方法制得的隔膜需要通过聚合物纤维和所加的填料来调节膜的孔隙度和均匀性，要求混合物非常均匀，填料颗粒的尺寸也要非常均匀，才能得到均匀的孔隙度，因此制作过程复杂，制作成本高。同时，由于需要将隔膜上一大部分的填料结构除去以提供所需的孔隙度，隔膜强度变差，为弥补这一缺陷，隔膜就要很厚，这增加了价格昂贵的微孔 PTFE 的用量，并且会使操作电压增高，能耗增加。

US4187396 公开了一种 PTFE 微孔片制成的隔膜，微孔片由特种 PTFE 板在高温下双向拉伸并加入亲水剂而制成可渗透片。因需大量的贵重材料，而且形成的微孔互不交联，故价格昂贵，而且隔膜堵塞时，电阻迅速升高。

为防止在阴极侧形成的氢氧化物沉淀堵塞隔膜，隔膜在靠近阴极一侧的孔径可以比靠近阳极一侧的孔径大一些。US 4,863,604 描述了一种不对称微孔复合氟碳聚合物隔膜，该隔膜是由两层或更多层的具有不同的孔径的氟碳聚合物层叠加而成。其制备方法是，首先将用于形成孔的无机固体颗粒填料（成孔填料）掺入 PTFE 中，该填料可以通过浸提或加热的方法从膜中除去而形成孔，由此制得 PTFE/成孔填料层；然后另外用颗粒较大的无机成孔填料与 PTFE 一起制得另外的孔径较大的 PTFE/成孔填料层；通过热压并烧结将上述层粘接在一起，通过浸提或加热，除去成孔填料，形成不对称的多孔 PTFE 多层隔膜。该方法也存在前文所述的缺点，即混合物的均匀性、填料颗粒尺寸分布的均匀性的控制很复杂，并且，由于隔膜中很大一部分结构被除去以形成孔，得到的隔膜强度差。因此，隔膜要很厚，这是不希

望的。

US 5,183,545 公开了一种多层孔状 EPTFE 膜，其制备方法是将 EPTFE 单向或多向拉伸，形成多孔 EPTFE 薄膜，再将至少两层具有不同微孔结构、平均密度相差至少为 5% 的膜通过加热烧结而粘结在一起。EPTFE 膜的内、外表面至少部分被全氟离子交换聚合物涂覆。在孔中可含有水溶性表面活性剂。由此形成具有不对称的精细结构的多层隔膜。该隔膜是由相近似的多个单层重叠而成，仍需用大量的贵重材料 PTFE，故价格仍很昂贵，堵塞问题虽有所减轻，但程度不大。

发明目的

本发明的目的是克服已有技术中隔膜成本高、强度差、隔膜运行中易堵塞等缺点，提供一种电解槽多层可渗透膜隔膜，其是多层不对称结构，在隔膜靠阳极一侧用孔径很小的薄层使不溶物难以进入，并且该层具有高的流体阻力和低的电阻，而在靠阴极一侧用孔径较大的较厚层，使生成的氢氧化物沉淀物易于排出，从而减少隔膜的堵塞，同时又不降低阻止 OH^- 迁移和扩散的能力，并使隔膜具有较高的强度。本发明的隔膜较已有的聚合物或石棉隔膜更为有利，并可消除环境污染。

本发明所提供的隔膜可承受高达 $3000\text{A}/\text{m}^2$ 并频繁变化的电流密度，因此可提高生产能力并降低生产费用。

发明概况

本发明提供一种电解槽多层可渗透膜隔膜，安装于电解槽的阴极与阳极之间，其由至少两层组成，包括：

一个控制流量的可渗透膜层，是一层含氟聚合物制成的薄的液体可渗透微孔膜，或由几层更薄的类似膜重叠而成，本层置于靠近阳极一侧；

一个限制扩散的可渗透膜层，是一层厚的由耐腐蚀材料制成的液

体可渗透多孔膜或布、或薄片，或是由较薄的几层类似膜重叠而成。本层的平均孔径较控制流量的可渗透膜层的平均孔径大 5 倍以上，厚度大 1 倍以上，本层置于靠近电解槽的阴极一侧，并与控制流量的可渗透膜层相邻；

可选择的保护层，是抗腐蚀并可透过液体的结实的布或膜片，连接于上述的薄的微孔膜上，起保护作用；以及

可选择的边框，是由抗腐蚀性的且流体不能通过的材料制成，围绕于上述各层周围。

本发明的多层可渗透膜隔膜可以安装于所有不同类型的电解槽中。

所述的控制流量的可渗透膜层是以含氟聚合物为基材的。例如，其可以是通过将 PTFE 粉末或纤维与无机成孔填料或有机表面活性剂混合而制备的 PTFE 微孔膜，也可以是通过将 PTFE 板在高温下拉伸并用亲水剂处理而制成的可渗透微孔膜。

所述的控制流量的可渗透膜层的孔径范围是 $0.1-2\mu\text{m}$ ，优选 $0.1-0.5\mu\text{m}$ 。膜层厚度为 $0.03-0.2\text{mm}$ ，优选 $0.07-0.1\text{mm}$ 。

所述的限制扩散的可渗透膜层的基材可以选自：聚丙烯、氯化聚氯乙烯、聚甲醛、聚酰胺、聚四氟乙烯和合成橡胶，优选聚丙烯。可以通过本领域已知的多孔膜的制备方法而制得。其上的孔径范围为 $5-50\mu\text{m}$ ，优选 $10-20\mu\text{m}$ 。该膜层的厚度为 $0.3-2\text{mm}$ ，优选 $0.8-1.2\text{mm}$ 。

所述的保护层可以是本领域技术人员熟知的用于隔膜电解槽中的保护层，例如玻璃布，其可增加隔膜的强度并保护隔膜。

边框通常为 PTFE 板，其可消除流体的泄漏和有助于隔膜的安装。在本发明中，所述的边框也可以是电解槽本身的一个部件，隔膜与电解槽的连接为可拆卸的连接。

当使用装有本发明的多层可渗透膜隔膜的电解槽电解氯化钠时，氯化钠溶液进入电解槽的阳极区后，通过隔膜进入阴极区。当通入直流电时，在阳极区生成氯气，而在阴极区生成氢气。由于气泡远大于

微孔，因此不同的气体可以被隔膜分开。

氯化钠溶液通过隔膜时先通过控制流量的可渗透膜层，由于本层的微孔很小，溶液的流速将如流体力学的泊松方程所述那样被控制在所需的范围内。由于该控制流量的可渗透膜层很薄，根据欧姆定律，该微孔薄膜的电阻较低，因此在局部堵塞时，隔膜的总电阻增加不多，同时，该层只用少量含氟聚合物即可制成，故价格便宜并且易于转变为亲水性膜。

而当溶液通过限制扩散的可渗透膜层时，因该层不需控制溶液通过该层的速率又不与阳极区生成的氯相接触，故在阴极侧可用开孔较大的多孔膜使产生的氢氧化物沉淀易于排出。同时该侧的可渗透膜可以有相当的厚度以增加膜的强度，因隔膜两侧 OH^- 离子的浓度差接近常数，厚度增加时， OH^- 离子的浓度梯度较小，根据费克定律， OH^- 离子的扩散将受到限制，由此可以有效抑制 OH^- 离子扩散至阳极室后与氯气发生副反应。由于该层不会被氯气腐蚀并且孔径可以较大，因此可以用廉价的原料以简单的方法加工。

上述的控制流量的可渗透膜层和限制扩散的可渗透膜层均可以由多层较薄的膜重叠而成的多层膜。如膜的层数超过两层时，则其中各个膜的平均孔径可以相同或不同，其形状和面积也可不同。当膜多于两层时，根据材料情况和使用要求，可加入粘合剂使各层相连接，也可用加热加压等物理方法使其相连接和密封，同时，有些膜可以是简单重叠在一起，而不是互相粘结在一起的。

本发明的优点在于可减少隔膜的堵塞和延长其使用寿命，并可降低造价和维修费，具体体现如下：

- 1、完全不用石棉，彻底消除了污染；
- 2、隔膜的抗腐蚀能力和强度均高于石棉，使用寿命比较长；
- 3、隔膜在运行中长期保持低电阻；

4、隔膜的尺寸在运行中保持稳定不变，因此阴极与阳极间距离可减小；

- 5、隔膜可承受高达 $3000\text{A}/\text{m}^2$ 并频繁变化的电流密度，因此可提高生产能力和降低生产费用；
- 6、因减少了价格较高的 PTFE 的使用量，隔膜价格便宜；
- 7、隔膜可安装于所有类型的隔膜电解槽上；
- 8、隔膜可以由专门的工厂大量制造，不需要使用者添置制造隔膜的设备。

附图的简要说明

图 1 为本发明的隔膜的正视图和局部剖视图。

图 2 为本发明的隔膜的俯视图和局部剖视图。

图 3 为本发明无边框隔膜的正视图和局部剖视图。

1 为控制流量的可渗透膜层（包括保护层），3 为限制扩散的可渗透膜层，2 为边框，4 为无边框的控制流量的可渗透膜层（包括保护层），5 为无边框的限制扩散的可渗透膜层。

本发明的多层可渗透膜隔膜示于图 1 及图 2。1 为一个含氟聚合物制品的微孔膜，测量其尺寸并选择合乎要求的微孔孔径，微孔膜为亲水的或经处理后使成为亲水的。然后，将若干耐腐蚀材料制的布或透水膜经特殊方法处理后作为保护层而与微孔膜相连接。所述微孔膜也可由更薄的微孔膜重叠而成。3 为一厚的透液体的抗腐蚀膜或布或有孔板，或上述几层相重叠而成，切割成合乎要求的尺寸。1 覆盖于 3 上。2 为密实的 PTFE 或其他耐腐蚀材料的膜或薄片，其环绕在 1 及 3 的外周，其形状和尺寸根据安装隔膜的要求来确定。1、2 和 3 三者相连接而成隔膜。

4 与 1 相同、5 与 3 相同，他们用于隔膜安装时无需边框或边框为电解槽的一个元件的情况下，4 覆盖于 5 上，形成一个长条状或近似长条状的隔膜。

实施例

实施例 1

对一 PTFE 板进行双轴拉伸, 并用有机表面活性剂进行处理, 制得控制流量的可渗透膜层——PTFE 亲水微孔膜, 其平均孔径为 $0.1\ \mu\text{m}$, 厚度为 0.1mm ; 在以聚丙烯为原料, 通过纺织制得限制扩散的可渗透膜层——聚丙烯多孔膜, 其平均孔径为 $12\ \mu\text{m}$, 厚度为 1mm ; 用 PTFE 亲水微孔膜包覆聚丙烯多孔膜, 并在 PTFE 亲水微孔膜表面用玻璃布包覆, 然后用粘结剂将上述的膜与 PTFE 外框结合制得本发明的多层可渗透膜隔膜。在电流密度为 $2000\text{A}/\text{m}^2$, 温度 95°C , 电解液含 $\text{NaOH}\ 120\text{Kg}/\text{m}^3$ 时, 隔膜电压降为 0.10 伏。

实施例 2

如实施例 1 所述制得 PTFE 亲水微孔膜, 平均孔径为 $0.5\ \mu\text{m}$, 厚度为 0.15mm ; 再以尼龙-6 为原料, 制得限制扩散的可渗透膜层, 平均孔径 $15\ \mu\text{m}$, 厚度 0.8mm 。包含上述膜层的隔膜在电流密度为 $2000\text{A}/\text{m}^2$, 温度 95°C , 电解液含 $\text{NaOH}\ 120\text{Kg}/\text{m}^3$ 时, 隔膜电压降为 0.08 伏。

实施例 3

如实施例 1 所述制备三层 PTFE 微孔膜, 每层膜厚度 $30\ \mu\text{m}$, 平均孔径 $1.5\ \mu\text{m}$, 三层膜的尺寸均相同, 将该三层膜热压重叠在一起, 形成控制流量的可渗透膜层; 以 PTFE 板为原料, 制得 PTFE 多孔膜, 平均孔径为 $8\ \mu\text{m}$, 厚度为 0.4mm 。在电流密度为 $2000\text{A}/\text{m}^2$, 电解液中 NaOH 含量为 $120\text{Kg}/\text{m}^3$, 温度 95°C 时, 该隔膜电压降为 0.10 伏。

权 利 要 求

1、一种电解槽多层可渗透膜隔膜，其包括：

一个控制流量的可渗透膜层，是一层含有含氟聚合物的薄的液体可渗透微孔膜，或由几层更薄的类似膜重叠而成，放置于靠近阳极一侧；

一个限制扩散的可渗透膜层，是一层厚的由耐腐蚀材料制成的液体可渗透的多孔膜、或布、或薄片，或是由较薄的几层类似膜重叠而成，本层的平均孔径较控制流量的可渗透层的平均孔径大 5 倍以上，厚度大 1 倍以上，本层放置于靠近电解槽的阴极一侧，并与控制流量的可渗透层相邻；

可选择的保护层，是抗腐蚀性并可透过液体的结实的布或膜片，连接于上述的薄的微孔膜上；以及

可选择的边框，是由抗腐蚀性的且流体不能通过的材料制成，围绕在上述各层周围。

2、如权利要求 1 所述的电解槽多层可渗透膜隔膜，其中所述的控制流量的可渗透膜层是由一层或多层聚四氟乙烯拉伸并经亲水化处理而成的微孔膜组成的，该层的孔径范围为 $0.1-2.0\mu\text{m}$ ，厚度为 $0.03-0.2\text{mm}$ 。

3、如权利要求 1 或 2 所述的电解槽多层可渗透膜隔膜，其中所述的控制流量的可渗透膜层的孔径范围为 $0.1-0.5\mu\text{m}$ ，厚度为 $0.07-0.1\text{mm}$ 。

4、如权利要求 1 所述的电解槽多层可渗透膜隔膜，其中所述的限制扩散的可渗透膜层的基材选自：聚丙烯、氯化聚氯乙烯、聚甲醛、聚酰胺、聚四氟乙烯和合成橡胶。

5、如权利要求 1 所述的电解槽多层可渗透膜隔膜，其中所述的限制扩散的可渗透膜层的基材为聚丙烯。

6、如权利要求 1 所述的电解槽多层可渗透膜隔膜，其中所述的

限制扩散的可渗透膜层的孔径范围为 5-50 μm ，厚度为 0.3-2mm。

7、如权利要求 1 所述的电解槽多层可渗透膜隔膜，其中所述的限制扩散的可渗透膜层的孔径范围为 10-20 μm ，厚度为 0.8-1.2mm。

8、如权利要求 1 所述的电解槽多层可渗透膜隔膜，其中多层膜之间可以通过粘合剂粘结，也可以通过热压粘结，并可以存在只是简单叠加在一起的结合形式。

9、如权利要求 1 所述的电解槽多层可渗透膜隔膜，其中所述的边框是电解槽本身的一个部件，隔膜与电解槽的连接为可拆卸的连接。

1/1

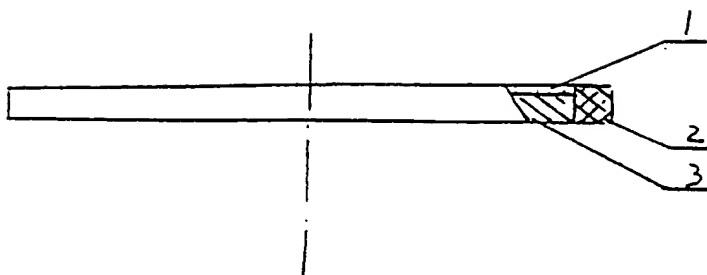


图 1

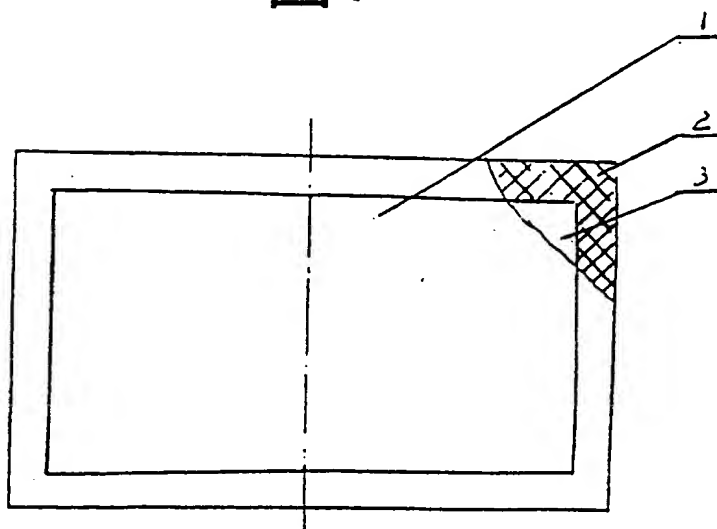


图 2

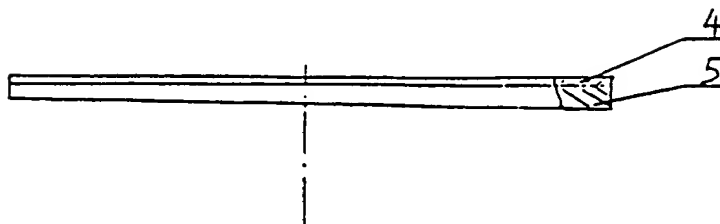


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN 00/00011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7

C25B 13/08, 13/02, 1/46

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched(classification system followed by classification symbols)

IPC 7

C25B 13/08, 13/02, 1/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the field searched

Chinese Patent Documentation

Electronic data base consulted during the international search(name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant claim No.
A	WO 88/05687 (PARKER HANNIFIN CORPORATION) , 11 August 1988 (11.08.88) see whole document	1
A	CN 85109358 A (ASAHI GLASS CO. LTD. , Japan), 27 August 1986 (27.08.86)	1
A	see whole document BE 830602 A (IMPERIAL CHEM IND LTD), 29 December 1975 (29.12.75) see DERWENT abstract	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason(as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 March 2000(24.03.2000)

Date of mailing of the international search report

13 APR 2000 (13.04.00)

Name and mailing address of the ISA/

The Patent Office of State Intellectual Property of P.R.China
6, Xitucheng Road, Haidian District,
Beijing, 100088, China

Facsimile No. 86-010-62019451

Authorized officer

ZHOU, Quan

Telephone No. 86-10-62093387



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN 00/00011

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
BE830602	29-12-1975	FR2276401 AB	23-01-1976
		ZA7503604 A	26-01-1977
		GB1503514 A	15-03-1978
		CA1060286 A	14-08-1979
		IT1039072 B	10-12-1979
CN85109358	27-08-1986	NONE	
WO8805687	11-8-1988	DK557088 A	05-10-1988
		FI884574 A	05-10-1988
		EP0300038 AB	25-01-1989
		EP19880906491	
		JP1502166T T	03-08-1989
		US4863604 A	05-09-1989
		AT92362T T	15-08-1993
		DE3882841 A	09-09-1993
		DE3882841T T	18-11-1993
		NO174329B B	10-01-1994
		NO174329C C	20-04-1994
		CA1333469 A	13-12-1994

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN 00/00011

A. 主题的分类

IPC 7

C25B 13/08, 13/02, 1/46

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC 7

C25B 13/08, 13/02, 1/46

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

中国专利文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 包括相关段落的说明	相关的权利要求编号
A	WO 88/05687 (PARKER HANNIFIN CORPORATION), 1988 年 8 月 11 日 (11.08.1988) 参见全文	1
A	CN 85109358 A (旭硝子株式会社, 日本), 1986 年 8 月 27 日 (27.08.1986) 参见全文	1
A	BE 830602 A (IMPERIAL CHEM IND LTD), 1975 年 12 月 29 日 (29.12.1975) 参见 DERWENT 英文摘要	1

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确表示了一般现有技术、不认为是特别相关的文件

“E” 在先文件, 但是在国际申请日的同一日或之后公布的

“L” 对优先权要求可能产生怀疑或者用来确定另一篇引用文件的公布日期或其它特殊理由而引用的文件(如详细说明)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他手段的文件

“P” 在国际申请日之前但迟于所要求的优先权日公布的文件

“T” 在国际申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件; 当该文件被单独使用时, 要求保护的发明不能认为是新颖的或不能认为具有创造性

“Y” 特别相关的文件; 当该文件与其他一篇或多篇这类文件结合在一起, 这种结合对本领域技术人员是显而易见的, 要求保护的发明不能认为具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

24 · 3 月 2000 (24.03.2000)

国际检索报告邮寄日期

13. 4 月 2000 (13.04.00)

国际检索单位名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局专利局
中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号:

86-010-62019451

授权官员

周荃

电话号码: 86-10-62093387



国际检索报告
同族专利成员的情报

国际申请号

PCT/CN 00/00011

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
BE830602	9-12-1975	FR2276401 AB	23-01-1976
		ZA7503604 A	26-01-1977
		GB1503514 A	15-03-1978
		CA1060286 A	14-08-1979
		IT1039072 B	10-12-1979
CN85109358	27-08-1986	无	
WO8805687	11-8-1988	DK557088 A	05-10-1988
		FI884574 A	05-10-1988
		EP0300038 AB	25-01-1989
		EP1988090649I	
		JP1502166T T	03-08-1989
		US4863604 A	05-09-1989
		AT92362T T	15-08-1993
		DE3882841 A	09-09-1993
		DE3882841T T	18-11-1993
		NO174329B B	10-01-1994
		NO174329C C	20-04-1994
		CA1333469 A	13-12-1994